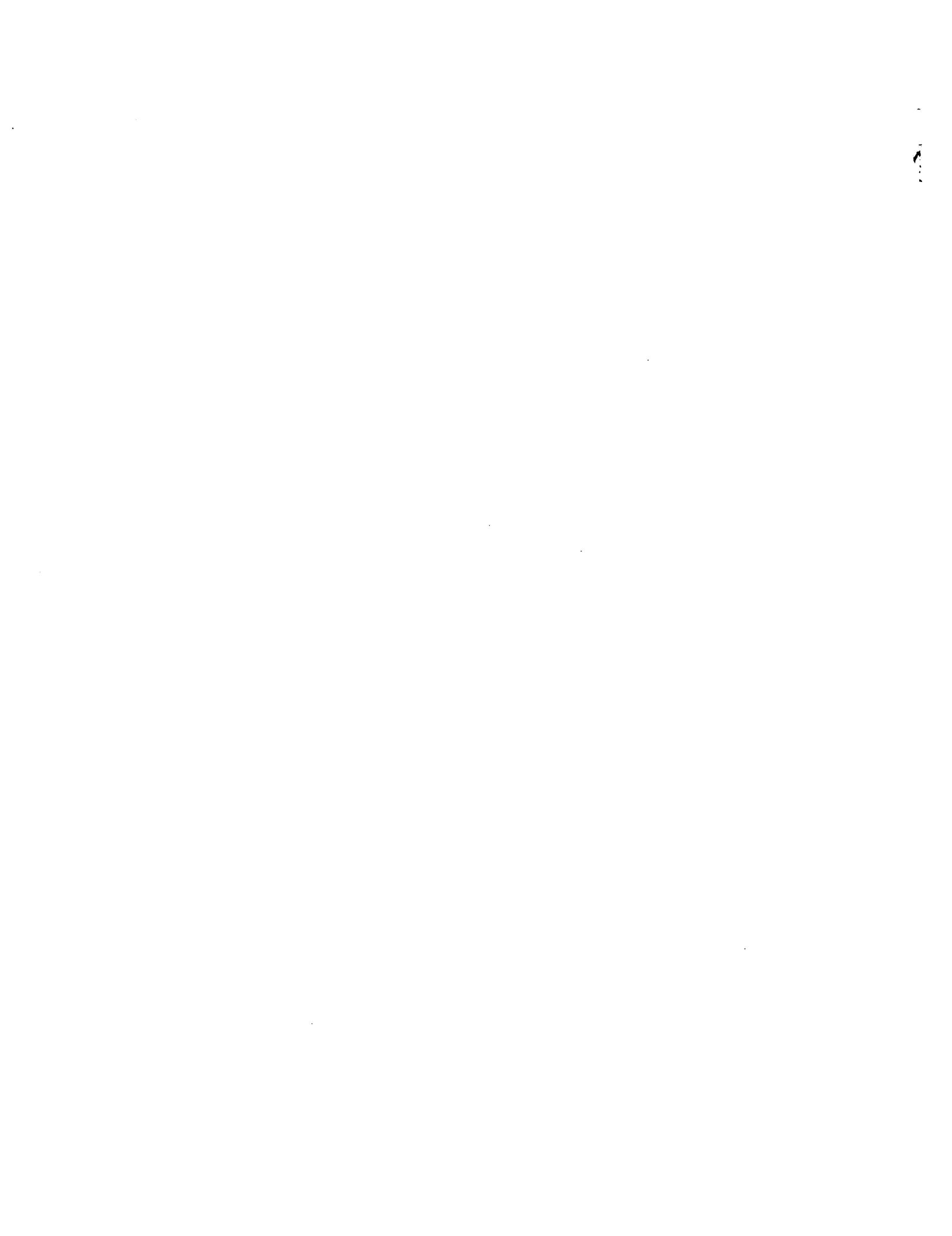


L15 ANSWER 2 OF 9 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1996-110867 [12] WPIDS  
DNC C1996-034640  
TI Prodn. of catalyst for prepn. of unsatd. carboxylic acid – by forming  
soln. of aq. slurry of catalyst contg. molybdenum and vanadium ..  
DC A41 E17 J04  
PA (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD  
CYC 1  
PI JP 08010621 A 19960116 (199612)\* 8p B01J027-199 <—  
ADT JP 08010621 A JP 1994-145048 19940627  
PRAI JP 1994-145048 19940627  
IC ICM B01J027-199  
ICS B01J023-88; B01J037-00; C07C057-055  
ICA C07B061-00  
AB JP 08010621 A UPAB: 19960322  
The prodn. of a catalyst contg. Mo and V, used for producing an unsatd.  
carboxylic acid by oxidn. of unsatd. aldehyde with oxygen (gas phase  
catalytic oxidn.), comprises using a mixt., soln. or aq. slurry contg.  
catalyst components (the particle size of which is controlled to 1–250 mum  
(in dry condition)) for moulding the catalyst.  
USE – The catalyst is useful for producing unsatd. carboxylic acid  
such as (meth)acrylic acid by oxidn. of (meth)acrolein.  
ADVANTAGE – The catalyst improves the yields of the resulting unsatd.  
carboxylic acids in the gas phase catalytic oxidn. of an unsatd. aldehyde.  
Dwg.0/0  
FS CPI  
FA AB; DCN  
MC CPI: A01–D08; E10–C04H; E35–N; E35–Q; J04–E04; N03–C01; N03–D02



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-10621

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.C1.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
B01J 27/199 Z  
23/88 Z  
37/00  
C07C 57/055 Z 9450-4H  
// C07B 61/00 300

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L. (全8頁)

(21)出願番号	特願平6-145048	(71)出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22)出願日	平成6年(1994)6月27日	(72)発明者 内藤 啓幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内 (72)発明者 森 邦夫 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法

(57)【要約】

【目的】 不飽和アルデヒドの気相接触酸化反応において、生成する不飽和カルボン酸の収率を向上させることができる触媒の製造法を提供する。

【構成】 不飽和アルデヒドを分子状酸素で気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン及びバナジウムを成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物の粒子径が1～250μmの範囲に調整された粒子を用いて押出成型、打錠成型又は湿式造粒成型する、不飽和カルボン酸製造用触媒の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和アルデヒドを分子状酸素で気相接觸酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン及びバナジウムを成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物の粒子径が1～250μmの範囲に調整された粒子を用いて成型することを特徴とする、不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、不飽和アルデヒドを分子状酸素で気相接觸酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、不飽和アルデヒドを気相接觸酸化して不飽和カルボン酸を製造する方法及びその際に用いられる触媒については数多くの提案がなされている。不飽和アルデヒドとしてメタクロレインを原料とした場合を例にとると、メタクロレイン酸化用触媒として、ヘテロポリ酸系触媒が見い出されてからは、その改良については、例えば特開昭58-96041号公報、特開昭61-7233号公報、特開昭62-153243号公報、特開平3-238051号公報等に多数提案されている。

【0003】 このような触媒を工業的に用いる場合は、成型して使用するのが一般的であり、成型触媒に優れた性能を付与するためには触媒中の細孔構造の制御が非常に重要である。

【0004】かかる触媒中の細孔を制御する方法としてこれまでに種々提案されている。例えば特開昭51-136615号公報には、触媒の調製時にピロガロール等の多価アルコールを添加することが提案されている。又、特開昭55-73347号公報には、触媒成型時にポリビニルアルコール等の有機物質を添加し、熱処理を施した後、完成触媒として使用することが提案されている。

【0005】 しかしながら、かかる添加剤として用いられる有機化合物はその分解温度や除去温度が比較的高いため、熱処理時に有機化合物の燃焼による触媒の焼結や還元が生じたり、触媒の製造の再現性に欠ける等の問題点を有している。

【0006】 更に、特開平4-367737号公報では、比較的低い温度で単量体に分解し、気化蒸発するポリメタクリル酸メチルやポリスチレン等の高分子有機化合物を添加して成型する方法が提案されているが、かかる方法においても触媒の製造の再現性については未だ不十分であるという問題点を有している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述したような従来の方法のような問題点を有しない、不飽和アルデヒドを気相接觸酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いる改良された触媒の製造法の提供をしている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、不飽和アルデヒドを分子状酸素で気相接觸酸化して不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン及びバナジウムを成分として含む不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物の粒子径が1～250μmの範囲に調整された粒子を用いて成型することを特徴とする、不飽和カルボン酸製造用触媒の製造法にある。

【0009】 本発明において、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物の粒子径が1～250μm、好ましくは3～220μm、より好ましくは5～220μmの範囲に調整された粒子を用いて成型することが最も重要なことである。粒子径がこのような範囲に調整された粒子を用いて成型された成型物をさらに熱処理することにより、高温分解性の有機化合物を用いなくても、適度な細孔を有し、優れた性能を有する触媒を再現性良く製造することができる。触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥物の粒子径が1μmより小さい場合には、その成型性が低下したり、成型物が適度な細孔を確保できなくなる傾向となるため好ましくない。又、かかる乾燥物の粒子径が250μmを超える場合には、成型物が適度な細孔を確保できなくなったり、機械的強度が低下する傾向となるため好ましくない。

【0010】 本発明を実施するに際しては、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥方法としては、種々の方法を用いることができ、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等が挙げられるが、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等は乾燥物の粒子径を調節するための粉碎、分級行程を簡略化できるため好ましい乾燥法である。

【0011】 本発明において、上述した如き乾燥方法で乾燥を行う場合、使用的乾燥機の機種や、スラリー固形分濃度、乾燥温度等の乾燥条件を適宜変えることにより、色々な粒子径の乾燥粉を得ることができ、又、これらの条件に特に限定はなく、目的に応じて変えることができる。

【0012】 本発明を実施するに際して、乾燥方法として例えば噴霧乾燥法を採用する場合を例にとると、触媒成分を含む混合溶液又は水性スラリーの乾燥時には、従来公知の噴霧乾燥機を用いることができる。

【0013】 噴霧方法は特に限定されるものではなく各種のタイプを用いることができる。具体的には、乾燥機本体内上部の回転円盤から噴霧する方法、乾燥機本体内に挿入した加圧ノズルから噴霧する方法等が挙げられ

る。回転円盤からの噴霧法の場合には、得られる乾燥粒子の粒子径は円盤の回転数に依存するが、本発明においては、円盤の回転数は特に限定されるものではなく、目的に応じて変えることができる。

【0014】又、噴霧された液滴と熱風との接触方式は、並流、向流、並向流（混合流）のいずれでもよく、いずれの場合でも好適に乾燥することができる。

【0015】噴霧乾燥の温度条件としては、乾燥機入口熱風温度は200～400℃、好ましくは220～370℃の温度範囲で乾燥を行なうことができる。

【0016】本発明においては、上記乾燥に引き続いて、得られた乾燥物の粒子径が1～250μmの粒子を用いて成型するわけであるが、成型法は特殊なものに限定されるものではなく、通常の押出成型、打錠成型、造粒等の各種成型法を適用することができる。

【0017】なお、この成型に際しては、乾燥物の粒子に従来公知の添加剤、例えばグラファイト、タルク、ガラスファイバー等の無機化合物を更に添加しても差し支えない。

【0018】又、押出成型や造粒等の湿式成型の場合には、成型性を付与するために乾燥粒子に対して加湿成分として水やメチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールのような比較的の低温で除去することができる成分を添加することができる。これらの加湿成分の種類及び添加量は特に限定されるものではなく、目的に応じて種類及び添加量を調節すれば良い。

【0019】本発明における触媒については、添加することにより乾燥粒子を微細化させない加湿成分が好ましく、その添加量は乾燥粒子に対して5～50重量%、好ましくは10～40重量%の範囲で添加することができる。5重量%未満もしくは50重量%を超えるような添加量では成型性が低下したり、成型できても成型触媒の有効な細孔構造が確保できなくなる傾向があり、工業用触媒としては好ましくない。

【0020】又、触媒の成型物の形状は特に限定されるものではなく、リング状、円柱状、星型、球状等の任意の形状に成型できる。

【0021】次にこの成型された触媒は、必要に応じて乾燥された後、次いで熱処理される。このときの乾燥条件並びに熱処理条件については特に限定ではなく、公知の処理条件を適用することができる。通常、乾燥条件は60～150℃の温度で行い、熱処理温度は200～500℃、好ましくは300～450℃の温度で行なうことができる。

【0022】本発明における不飽和アルデヒドの気相接触酸化による不飽和カルボン酸の製造の例としては、アクリロレインの酸化によるアクリル酸の製造やメタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造等が挙げられる。

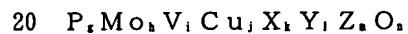
【0023】アクリロレインの酸化によるアクリル酸の製造に適する触媒としては、一般式



（式中、Mo、V及びOはそれぞれモリブデン、バナジウム及び酸素を示し、Aは鉄、コバルト、クロム、アルミニウム及びストロンチウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示し、Xはゲルマニウム、ホウ素、ヒ素、セレン、銀、ケイ素、ナトリウム、テルル、リチウム、アンチモン、リン、カリウム及びバリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示し、Yはマグネシウム、チタン、マンガン、銅、亜鉛、ジルコ

ニウム、ニオブ、タンクス滕、タンタル、カルシウム、スズ及びビスマスからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示す。又、a、b、c、d、e及びfは各元素の原子比率を表し、a=12のときb=0.01～6、c=0.1～5、d=0～10、e=0～5であり、fは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。）で表される組成を有するものが挙げられる。

【0024】又、メタクロレインの酸化によるメタクリル酸の製造に適する触媒としては、一般式



（式中、P、Mo、V、Cu及びOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅及び酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タンクス滕及びホウ素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウム及びランタンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を示す。又、g、h、i、j、k、l、m及びnは各元素の原子比率を表し、h=12のときg=0.5～3、i=0.01～3、j=0～2、k=0～3、l=0～3、m=0.01～3であり、nは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。）で表される組成を有するものが挙げられる。

【0025】本発明に用いられる組成の触媒を製造する方法としては、特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来から良く知られている蒸発乾固法、沈澱法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

【0026】又、触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等、バナジウム原料としてはメタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が使用できる。

【0027】本発明の方法で得られる触媒を使用して、不飽和アルデヒドを分子状酸素で気相接触酸化して不飽和カルボン酸を製造するには、原料ガス中の不飽和アル

デヒドの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%が適当であり、特に3～10容量%が好ましい。原料の不飽和アルデヒドは、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいても良く、これらの不純物は反応に実質的な影響を与えない。

【0028】接触酸化を行う際の酸素源としては、空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。原料ガス中の酸素濃度は、不飽和アルデヒドに対するモル比で規定され、この値は0.3～4、特に0.4～2.5が好ましい。原料ガスは窒素、水蒸気、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈しても良い。

【0029】反応圧力は、常圧から数気圧までが良い。反応温度は、200～430℃の範囲で選ぶことができるが、特に220～400℃が好ましい。

#### 【0030】

【実施例】以下、本発明による触媒の製造例及びそれを用いて不飽和カルボン酸を製造する反応例を具体的に説明する。説明中、「部」は重量部であり、分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0031】実施例および比較例中の、不飽和アルデヒドの反応率および生成する不飽和カルボン酸の選択率は以下のように定義される。

#### 【0032】

【数1】不飽和アルデヒド反応率(%) = (反応した不飽和アルデヒドのモル数/供給した不飽和アルデヒドのモル数) × 100

#### 【0033】

【数2】不飽和カルボン酸選択率(%) = (生成した不飽和カルボン酸のモル数/反応した不飽和アルデヒドのモル数) × 100

#### 【0034】実施例1

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸カリウム4.8部を純水400部に溶解した。これを攪拌しながら、85%リン酸7.6部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に硝酸ビスマス4.6部に60%硝酸4.7部及び純水40部を加え、得られた硝酸ビスマスの均一溶液を前記混合液に加えた後、95℃に昇温した。これらの混合液に60%ヒ酸2.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、続いて三酸化アンチモン2.1部を加えた。更にこの混合液を15分間攪拌した。

【0035】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度270℃、スラリー噴霧用回転円盤16,000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒粒子の粒子径をレーザー式粒度分布測定装置により測定したところ5～150μmの範囲にあった。

【0036】得られた触媒乾燥粒子100部に対してメ

チルアルコール28部を添加混合し、押出成型機により外径6mm、内径3mm、平均長さ4mmのリング状に成型した。

【0037】この押出成型物を130℃で16時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の酸素以外の元素の組成(以下同じ)はP<sub>1.4</sub>Mo<sub>1.2</sub>V<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.1</sub>SB<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.2</sub>As<sub>0.2</sub>K<sub>1</sub>であった。

【0038】得られた触媒を反応管に充填し、メタクロレン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素5.5%(容量%)の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じた。生成物を捕集してガスクロマトグラフィーで分析したところ、メタクロレン反応率89.8%、メタクリル酸選択率88.4%であり、メタクリル酸の収率は79.4%であった。

#### 【0039】実施例2

実施例1において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた粒子径5～200μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は実施例1と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレン反応率89.7%、メタクリル酸選択率88.3%であり、メタクリル酸の収率は79.2%であった。

#### 【0040】実施例3

実施例1において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に70～440メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径30～200μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は実施例1と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレン反応率89.7%、メタクリル酸選択率88.0%であり、メタクリル酸の収率は78.9%であった。

#### 【0041】比較例1

実施例3において、440メッシュの篩で捕集されなかった粒子径0.1～30μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例3と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が1μ未満のものを含んでおるため押出成型性は非常に悪かった。又、反応成績はメタクロレン反応率88.5%、メタクリル酸選択率82.5%と選択率の低下が見られ、メタクリル酸の収率は73.0%であった。

#### 【0042】比較例2

実施例3において、70メッシュの篩上に捕集された、粒子径200～1000μmの範囲の触媒粒子を用いて押出成型した以外は、実施例3と同様に成型及び反応を行った。その結果、粒子径が250μを超えるものを含んでおるため、メタクロレン反応率86.5%、メタクリル酸選択率87.7%であり、メタクリル酸の収率は75.9%であり、又、成型品の機械的強度は弱いものであった。

## 【0043】実施例4

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部及び硝酸セシウム9.2部を純水300部に溶解した。これに8.5%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液及びテルル酸1.1部を純水10部に溶解した溶液を加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次いで硝酸銅3.4部、硝酸第二鉄7.6部、硝酸亜鉛1.4部及び硝酸マグネシウム1.8部を純水80部に溶解した溶液を加えた。更に、この混合液を100℃で15分間攪拌した。

【0044】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度300℃、スラリー噴霧用回転円盤20,000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は1~200μmの範囲にあった。

【0045】得られた触媒乾燥粒子100部に対してグラファイト2部を添加混合し、打錠成型機により外径5mm、内径2mm、長さ3mmのリング状に成型した。

【0046】この打錠成型物を空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成は $P_{1.6}M_{0.12}V_{0.5}Fe_{0.4}Cu_{0.3}Te_{0.1}Cs_1Mg_{0.15}Zn_{0.1}$ であった。

【0047】この触媒を用いて、実施例1と同じ条件で反応を行ったところ、メタクロレン反応率87.5%、メタクリル酸選択率85.9%であり、メタクリル酸の収率は75.2%であった。

## 【0048】実施例5

実施例4において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた3~230μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて打錠成型した点以外は、実施例4と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレン反応率87.3%、メタクリル酸選択率86.1%であり、メタクリル酸の収率は75.2%であった。

## 【0049】実施例6

実施例4において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に391メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径40~180μmの範囲の触媒粒子を用いて打錠成型した点以外は、実施例4と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレン反応率87.2%、メタクリル酸選択率86.0%であり、メタクリル酸の収率は75%であった。

## 【0050】比較例3

実施例6において、391メッシュの篩で捕集されなかった、粒子径0.1~40μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて打錠成型した点以外は、実施例6と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が1μm未満のものを含んでおるため打錠成型性が非常に悪かった。又、反応成績はメタクロレン反応率87.0%、メタクリル酸選択

率83.5%と選択率の低下が見られ、メタクリル酸の収率は72.6%であった。

## 【0051】比較例4

実施例6において、83メッシュの篩上に捕集された、粒子径180~920μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて打錠成型した点以外は、実施例6と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が250μmを超えるものを含んでおるため打錠成型性が悪かった。又、反応成績はメタクロレン反応率84.1%、メタクリル酸選択率815.4%であり、メタクリル酸の収率は71.8%であった。更に、成型品の機械的強度は弱いものであった。

## 【0052】実施例7

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.7部、ほう酸0.4部、五酸化アンチモン4.7部及び8.5%リン酸10部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した後、これに酸化銅0.5部、酸化コバルト0.5部及び硝酸マンガン0.8部を加え、再び還流下で2時間加熱攪拌した。得られたスラリーを50℃まで冷却し、重炭酸セシウム11.2部を純水30部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に15分間攪拌した。

【0053】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度320℃、スラリー噴霧用回転円盤18,000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は3~180μmの範囲にあった。

【0054】得られた触媒乾燥粒子100部に対して、平均長さが200μmのガラスファイバー3部及びエチルアルコール35部を添加混合し、押出成型機により外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmのリング状に成型した。

【0055】この押出成型物を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成は $P_{1.6}M_{0.12}V_{0.5}Cu_{0.1}B_{0.1}Sb_{0.5}Co_{0.1}Mn_{0.05}Cs_1$ であった。

【0056】この触媒を用いて、反応温度を270℃とした点以外は、実施例1と同じ条件で反応を行ったところ、メタクロレン反応率89.4%、メタクリル酸選択率88.8%であり、メタクリル酸の収率は79.4%であった。

## 【0057】実施例8

実施例7において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた粒子径が3~230μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例7と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレン反応率89.5%、メタクリル酸選択率88.6%であり、メタクリル酸の収率は79.3%であった。

## 【0058】実施例9

実施例7において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に83～440メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径30～180μmの範囲の触媒粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例7と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率89.0%、メタクリル酸選択率88.5%であり、メタクリル酸の収率は78.8%であった。

## 【0059】比較例5

実施例9において、440メッシュの篩で捕集されなかった粒子径0.1～30μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例9と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が1μm未満のものを含んでおるため押出成型性は非常に悪かった。又、反応成績はメタクロレイン反応率83.5%、メタクリル酸選択率79.5%と反応成績の低下が見られ、メタクリル酸の収率は66.4%であった。

## 【0060】比較例6

実施例9において、83メッシュの篩上に捕集された、粒子径180～800μmの範囲の触媒粒子を用いて押出成型した以外は、実施例9と同様に成型及び反応を行った。その結果、粒子径が250μmを超えるものを含んでおるため反応成績はメタクロレイン反応率82.0%、メタクリル酸選択率84.2%であり、メタクリル酸の収率は69%であり、又、成型品の機械的強度は弱いものであった。

## 【0061】実施例10

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.6部、85%リン酸6.6部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した後、これに酸化銅0.5部を加え、再び還流下で2時間加熱攪拌した。得られたスラリーを50℃まで冷却し、重炭酸セシウム1.2部を純水30部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に15分間攪拌した。

【0062】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度300℃の条件で並流式（混合流式）噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は10～250μmの範囲にあった。

【0063】得られた触媒乾燥粒子100部に対して、グラファイト2部を添加混合し、打錠成型機により外径5mm、内径2mm、平均長さ4mmのリング状に成型した。

【0064】この打錠成型物を空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成はP<sub>1.6</sub>Mo<sub>1.2</sub>V<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.1</sub>Cs<sub>1</sub>であった。

【0065】この触媒を用いて、実施例1と同じ条件で反応を行ったところ、メタクロレイン反応率85.0%、メタクリル酸選択率82.0%であり、メタクリル酸の収率は69.7%であった。

酸の収率は71.7%であった。

## 【0066】実施例11

実施例10において、得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機熱風吹き込み温度300℃の条件でスラリードライ乾燥機を用いて乾燥し、得られた粒子径1～100μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて打錠成型した点以外は、実施例10と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率85.2%、メタクリル酸選択率84.1%であり、メタクリル酸の収率は71.7%であった。

## 【0067】比較例7

実施例10において、得られた触媒乾燥粒子100部に対して更にポリビニルアルコール20部を添加混合する点以外は、実施例10と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率84.3%、メタクリル酸選択率84.6%であり、メタクリル酸の収率は71.3%であった。又、成型品の機械的強度は弱いものであった。

## 【0068】実施例12

20 パラモリブデン酸アンモニウム53.0部を約60℃の純水250部に溶解した。これにメタバナジン酸アンモニウム1.5部を加えて溶解した。更にこれに85%リン酸2.9部を加え、次いで二酸化ゲルマニウム1.3部を加え溶解させた。これに硝酸カリウム1.3部を純水15部に溶解した溶液及び硝酸セシウム2.4部を純水30部に溶解した溶液をそれぞれ加えた。更に硝酸銅0.6部を純水5部に溶解した溶液を加え、最後に硝酸第二鉄1.0部を純水10部に溶解した溶液を加えた。この混合液を95℃に昇温し、これを15分間攪拌した。

【0069】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口熱風温度300℃、スラリー噴霧用回転円盤10,000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は3～200μmの範囲にあった。

【0070】得られた触媒乾燥粒子100部に対してブチルアルコール15部及び水10部を添加混合し、湿式造粒機により平均直径5mmの球状に成型した。

【0071】この成型物を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成はP<sub>1.6</sub>Mo<sub>1.2</sub>V<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.1</sub>Cs<sub>1</sub>Ge<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>であった。

【0072】この触媒を用いて、反応温度を285℃とした点以外は実施例1と同じ条件で反応を行ったところ、メタクロレイン反応率85.0%、メタクリル酸選択率82.0%であり、メタクリル酸の収率は69.7%であった。

## 【0073】実施例13

実施例12において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた粒子径が3～2

20  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例12と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率85.1%、メタクリル酸選択率81.8%であり、メタクリル酸の収率は69.6%であった。

【0074】実施例14

実施例12において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に70～440メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径30～200  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例12と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率85.0%、メタクリル酸選択率81.8%であり、メタクリル酸の収率は69.5%であった。

【0075】実施例15

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム3.2部及び85%リン酸6.7部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した後、これに酸化銅0.5部、ほう酸0.7部及び二酸化ゲルマニウム1.2部を加え、再び還流下で2時間加熱攪拌した。得られたスラリーを50℃まで冷却し、重炭酸セシウム1.1.2部を純水30部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に15分間攪拌した。

【0076】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度350℃、スラリー噴霧用回転円盤12,000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は3～200  $\mu\text{m}$ の範囲にあった。

【0077】得られた触媒乾燥粒子100部に対して、平均長さが500  $\mu\text{m}$ 、炭素含有率98%以上のポリアクリロニトリル系炭素繊維0.5部及びエチルアルコール20部を添加混合し、湿式造粒機により平均直径4mmの球状に成型した。

【0078】この成型物を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で3時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成はP<sub>1</sub>M<sub>0.12</sub>V<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.2</sub>B<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.1</sub>CS<sub>1</sub>であった。

【0079】この触媒を用いて、反応温度を275℃とした点以外は、実施例1と同じ条件で反応を行ったところ、メタクロレイン反応率89.9%、メタクリル酸選択率87.8%であり、メタクリル酸の収率は78.9%であった。

【0080】実施例16

実施例15において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた粒子径が3～200  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例15と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率89.7%、メタクリル酸選択率87.9%であり、メタクリル酸の収率は78.8

であった。

【0081】実施例17

実施例15において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に70～440メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径30～210  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例15と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率89.5%、メタクリル酸選択率87.7%であり、メタクリル酸の収率は78.5%であった。

【0082】実施例18

実施例15において、得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機熱風吹き込み温度350℃の条件でスラリードライ乾燥機を用いて乾燥し、得られた粒子径1～150  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例15と同様に成型及び反応を行った。その結果、メタクロレイン反応率89.8%、メタクリル酸選択率87.8%であり、メタクリル酸の収率は78.8%であった。

【0083】比較例8

実施例17において、440メッシュの篩で捕集されなかった粒子径0.1～30  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒乾燥粒子を用いて造粒した点以外は、実施例17と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が1  $\mu$ 未満のものを含んでおるため反応成績はメタクロレイン反応率83.4%、メタクリル酸選択率79.0%と選択率の低下が見られ、メタクリル酸の収率は65.9%であった。

【0084】比較例9

実施例17において、70メッシュの篩上に捕集された、粒子径210～1400  $\mu\text{m}$ の範囲の触媒粒子を用いて造粒した以外は、実施例17と同様に成型及び反応を行った。その結果、粒子径が250  $\mu$ を超えるものを含んでおるためメタクロレイン反応率82.5%、メタクリル酸選択率87.9%であり、メタクリル酸の収率は72.5%であり、又、成型品の機械的強度は弱いものであった。

【0085】実施例19

パラモリブデン酸アンモニウム100部及びメタバナジン酸アンモニウム19.3部を純水1000部に溶解した。これに硝酸第二鉄9.6部を純水150部に溶解した溶液を加えた。更にこれに硝酸コバルト6.9部を純水200部に溶解した溶液、硝酸銀0.6部を純水50部に溶解した溶液及び硝酸バリウム2.5部を純水100部に溶解した溶液を順次加えた。次に一般式Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oで表される水ガラス4.5部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に20%シリカゾル50.9部を加えた後、90℃に昇温し、そのまま10分間攪拌した。

【0086】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口熱風温度350℃、スラリー噴霧用回転円盤

15,000回転／分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粒子の粒子径は5～230μmの範囲にあった。

【0087】得られた触媒乾燥粒子100部に対してプロピルアルコール20部及び水5部を添加混合し、押出成型機により外径6mm、内径3mm、平均長さ3.5mmのリング状に成型した。

【0088】この押出成型物を130℃で6時間乾燥し、次いで空気流通下に380℃で5時間熱処理したものを触媒として用いた。得られた触媒の組成はMo<sub>1.2</sub>V<sub>3.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>4.5</sub>Na<sub>0.8</sub>Co<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.08</sub>Ba<sub>0.2</sub>であった。

【0089】この触媒を反応管に充填し、アクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%（容量%）の混合ガスを反応温度275℃、接触時間3.6秒で通じた。生成物を捕集し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、アクロレイン反応率99.0%、アクリル酸選択率92.3%であり、アクリル酸の収率は91.4%であった。

#### 【0090】実施例20

実施例19において、得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた粒子径が3～250μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例19と同様に成型及び反応を行った。その結果、アクロレイン反応率99.1%、アクリル酸選択率92.1%であり、アクリル酸の収率は91.3%であった。

#### 【0091】実施例21

実施例19において、得られた触媒成分を含有するスラリーを乾燥機熱風吹き込み温度350℃の条件でスラリードライ乾燥機を用いて乾燥した。得られた粒子径1～150μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例19と同様に成型及び反応を行った。その結果、アクロレイン反応率99.2%、アクリル酸

選択率92.0%であり、アクリル酸の収率は91.3%であった。

#### 【0092】実施例22

実施例19において、得られた触媒成分を含有するスラリーを蒸発乾固し、乾燥塊を粉碎機で粉碎し、更に70～440メッシュの篩で分級した。この分級で得られた粒子径30～200μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例19と同様に成型及び反応を行った。その結果、アクロレイン反応率99.0%、アクリル酸選択率92.1%であり、アクリル酸の収率は91.2%であった。

#### 【0093】比較例10

実施例22において、440メッシュの篩で捕集されなかった粒子径0.1～30μmの範囲の触媒乾燥粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例22と同様に成型及び反応を行ったところ、粒子径が1μ未満のものを含んでおるため押出成型性は非常に悪かった。又、反応成績はアクロレイン反応率97.8%、アクリル酸選択率86.5%と選択率の低下が見られ、アクリル酸の収率は84.6%であった。

#### 【0094】比較例11

実施例22において、70メッシュの篩上に捕集された、粒子径200～1000μmの範囲の触媒粒子を用いて押出成型した点以外は、実施例22と同様に成型及び反応を行った。その結果、粒子径が250μを超えるものを含んでおるためアクロレイン反応率95.3%、アクリル酸選択率91.4%であり、アクリル酸の収率は87.1%であり、又、成型品の機械的強度は弱いものであった。

#### 【0095】

【発明の効果】本発明の方法で調製した触媒は、不飽和アルデヒドの気相接触酸化反応において、生成する不飽和カルボン酸の収率を向上させるという優れた効果を有する。